

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年1月22日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/007366 A1(51) 国際特許分類: C01B 33/12,  
33/143, B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008529

(22) 国際出願日: 2003年7月4日 (04.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-201111 2002年7月10日 (10.07.2002) JP  
特願2002-201112 2002年7月10日 (10.07.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP];  
〒745-8648 山口県周南市 御影町1番1号 Yamaguchi  
(JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 浩克  
(HAYASHI, Hirokatsu) [JP/JP]; 〒745-0862 山口県周南市 江口3丁目1-40-148 Yamaguchi (JP). 福永  
泰治 (FUKUNAGA, Kenji) [JP/JP]; 〒746-0011 山口県  
周南市 土井2丁目5番20号 Yamaguchi (JP). 福田  
健太郎 (FUKUDA, Kentaro) [JP/JP]; 〒746-0002 山口  
県周南市 西千代田町12-2-307 Yamaguchi (JP).(74) 代理人: 小田島 平吉, 外 (ODA, JIMA, Heikichi et al.);  
〒107-0052 東京都港区 赤坂1丁目9番15号 日本  
自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国/国内: CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書  
— 補正書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CAKE OF EASILY DISPERSIBLE PRECIPITATED SILICA AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 易分散性沈降シリカのケーキ及びその製造方法

(57) Abstract: A highly transparent silica dispersion and a silica cake constituted of precipitated silica which can be efficiently obtained therefrom, exhibits small primary particle diameter and is easily dispersible. This silica cake is characterized in that it is a cake of precipitated silica having a BET specific surface area of 220 m<sup>2</sup>/g or greater and that when the cake is dispersed in ion exchanged water so as to become a water base dispersion of 5 wt.% silica concentration and thereafter diluted so as to have a silica concentration of 1.5 wt.%, the dispersion exhibits a light scattering index (n-value) of 2 or higher. This silica cake can be obtained by simultaneously adding an alkali silicate and a mineral acid to a reaction fluid having its pH value maintained at a constant value within the range of 7.5 to 11.5 and having its temperature maintained at 90°C or higher so as to effect reaction, thereby forming precipitated silica, and separating the precipitated silica in wet form from the reaction mixture.(57) 要約: 透明性の高いシリカ分散液をそれから効率的に得ることが可能な、一次粒子径が小さく且つ分散が容易な沈降シリカからなるシリカのケーキが提供される。このシリカのケーキは、BET比表面積が220m<sup>2</sup>/g以上の沈降シリカのケーキであって、シリカ濃度5重量%の水性分散液となるようにイオン交換水中で分散させたのちシリカ濃度が1.5重量%となるように希釈した該分散液の光散乱指数(n値)が2以上である、ことを特徴とする。このシリカのケーキは、反応液のpHを7.5~11.5の範囲内で一定値に保持し且つ温度を90℃以上に保持しながら、珪酸アルカリと鉱酸とを核反応液に同時に添加して反応させることにより沈降シリカを生成せしめ、該沈降シリカを上記反応液より湿潤状態で分離する、ことによって得ることができる。

WO 2004/007366 A1

## 明 細 書

## 易分散性沈降シリカのケーキ及びその製造方法

技術分野

- 本発明は、沈澱法（湿式法）で得られる沈降シリカよりなる新規な沈降シリカの
- 5 ケーキ、極性溶媒中に該沈降シリカのケーキを分散させた沈降シリカ分散液、及び極性溶媒中に該沈降シリカ及びバインダーを分散させたインクジェット記録シート用の塗工液（以下、単に塗工液とも云う。）に関する。更に詳しくは、本発明は、一次粒子径が小さいにも拘わらず、水等のような極性溶媒に分散させる際の分散性に著しく優れた沈降シリカのケーキ、該沈降シリカのケーキを分散させた沈降シリ
- 10 カ分散液、及び一次粒子径が比較的小さい沈降シリカが極めて高分散した状態で含有された、透明性及び安定性にすぐれた塗工液に関するものである。

背景技術

- シリカ分散液は、インクジェット記録シートをはじめ、紙、フィルム、樹脂、ガラス等にガスバリア性、耐食性、親水性、光沢性、吸液性等を付与するための各種
- 15 コーティング剤として使用されるほか、半導体ウェハー、IC絶縁膜の研磨剤、エマルジョンの安定剤等としても使用される。

- 従来、上記用途に好適に使用されるシリカ分散液としては、コロイダルシリカが代表的であった。コロイダルシリカは、珪酸ナトリウム溶液を原料とし、イオン交換樹脂等によって脱ナトリウム化し、適度に濃縮した後、アンモニア等によるpH
- 20 調整によって安定化するという工程で製造されるため、シリカが安定に且つ高度に分散したシリカ分散液を調製することができる。

ところが、近年のシリカ分散液の需要の増大に伴い、生産性の低いコロイダルシリカに代わる、生産性の高いシリカ分散液の製造方法についての開発が望まれるようになってきた。

- 25 また、前述したシリカ分散液の用途の一つであるインクジェット記録シートにおいて、シリカ分散液は、紙などのような支持体の片面または両面にインク吸収層を形成するための塗工液原料として使用されている。一般的にインクジェット記録シートのインク吸収層に求められる特性としては、透明性及び吸液性が共に高いことが挙げられる。しかしながら、前述のコロイダルシリカを塗工液原料としたインク

吸収層は、透明性は高いが、吸液性が低いという問題があった。

かかる要望の下で、珪酸アルカリ水溶液と酸とを反応せしめてシリカ粒子を析出させる、いわゆる「沈澱法」で製造される沈降シリカが生産性及び吸液性に優れるため、上記分散液の材料として着目されている。

- 5 沈降シリカを使用して該シリカ粒子が高度に分散された透明性の高い分散液を製造するためには、該シリカ粒子が一次粒子径の小さい、すなわち、比表面積が高いものであることが必要である。しかし、沈降シリカは、強い凝集力を持つため、特に、比表面積の高い沈降シリカを使用した場合、凝集粒子の凝集構造が硬くなることにより、極性溶媒中で微細な凝集粒子の状態まで微粒化させることが困難である。
- 10

そのため、分散性を向上させる目的で、反応、ろ過及び洗浄を経て得られる沈降シリカを乾燥することなく水性ケーキとして回収することにより凝集性を緩和し、該ケーキの状態で沈降シリカ粒子を極性溶媒に分散させて分散性を改良しようとする試みが為されている（特開平9-142827号公報）。

- 15 しかしながら、このような方法によっても、比表面積が高い沈降シリカを使用した場合には、高い分散性を有する沈降シリカのケーキを得ることは工業的に困難であり、沈降シリカが高度に分散した分散液を得るために、多大の時間と労力を必要とするばかりでなく、未だ、満足できる分散状態が達成できていないのが現状である。

- 20 従って、本発明の目的は、比表面積が高い沈降シリカであるにも拘わらず、極めて解砕性が高く、極性溶媒中への分散性が著しく向上した沈降シリカのケーキ、該沈降シリカのケーキを分散した沈降シリカ分散液、及び一次粒子径が比較的小さい沈降シリカが極めて高分散した状態で含有された、透明性及び安定性にすぐれた塗工液を提供することにある。

- 25 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、沈降シリカの生成反応を一定の条件に制限することによって、シリカ一次粒子径が微細であるにもかかわらず、凝集構造が弱く、容易に分散できるシリカのケーキを得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

斯くして、本発明によれば、BET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカ

のケーキであって、シリカ濃度 5 重量%の水性分散液となるようにイオン交換水中で分散させたのちシリカ濃度が 1.5 重量%となるように希釈した該分散液の光散乱指数 (n 値) が 2 以上である、ことを特徴とする易分散性沈降シリカのケーキ (以下、単に「シリカケーキ」ともいう) が提供される。

- 5 本発明によれば、また、珪酸アルカリと鉍酸とを中和反応せしめたのち、ろ過、洗浄及び脱水することから成る沈降シリカケーキの製造方法において、反応液の pH を 7.5 ~ 11.5 の範囲内で一定値に保持し且つ温度を 90℃以上に保持しながら、珪酸アルカリと鉍酸とを該反応液に同時に添加して沈降シリカを生成せしめ、該沈降シリカを上記反応液より湿潤状態で分離する、ことを特徴とする易分散性
- 10 沈降シリカのケーキの製造方法が提供される。

本発明によれば、更に、極性溶媒中に上記易分散性沈降シリカを分散せしめた分散液であって、該分散液中のシリカ粒子の平均粒子径が 300 nm 以下であり且つ 500 nm 以上の凝集粒子の割合が 5 体積%以下である、ことを特徴とする沈降シリカ分散液が提供される。

- 15 本発明によれば、更にまた、BET 比表面積が  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の沈降シリカ及びバインダーを含有する極性溶媒よりなるインクジェット記録シート用塗工液であって、該塗工液をシリカ濃度 1.5 重量%となるように希釈して測定される透過率が 20%以上である、ことを特徴とするインクジェット記録シート用塗工液が提供される。

20 発明の開示

本発明において、沈降シリカは、沈殿法によって製造されるシリカを総称するものである。

- 一般に、沈殿法では、珪酸アルカリ水溶液と鉍酸とを反応せしめて、反応液中にシリカを析出させ、引き続いて、析出したシリカをろ過及び水洗することによって
- 25 沈降シリカケーキを回収する。本発明では、このように反応、ろ過及び洗浄して回収される沈降シリカの含水固形物であって、乾燥することなく含水したままの状態のものを「水性ケーキ」又は「ケーキ」と称する。

本発明のシリカケーキを構成する沈降シリカは、BET 比表面積が  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、好ましくは、 $240 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲であり、さらに好ましくは、

250～350m<sup>2</sup>/gの範囲である。

BET比表面積が220m<sup>2</sup>/g未満の沈降シリカよりなるシリカケーキは、分散は比較的容易であるものの、かかるBET比表面積に相当する粒子径を有する沈降シリカでは、後述する実施例にも示すように、透明性の高い沈降シリカ分散液を製造することが困難である。

尚、BET比表面積とは、S. Brunauer, P. H. Emmett, E. TellerによるJ. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)に記載された多分子層吸着理論を応用して測定される比表面積であり、シリカの平均一次粒子径に相当すると考えられる。例えば、粉体工学会他編「改訂増補 粉体物性図説」(1985)にもあるように、一次粒子を球形と仮定すれば、比表面積と一次粒子の平均径との間には下記式(1)の関係があり、比表面積が大きいほど平均一次粒子径は微小となる。

$$D = 6 / (S \cdot \rho) \quad (1)$$

(ここで、Dは平均一次粒子径、Sは比表面積そして $\rho$ は粒子の密度を示す。)

15 本発明のシリカケーキは、上記した比較的大きいBET比表面積を有していながら、極性溶媒に分散した場合に極めて良好な分散性を示すことを特徴とする。

即ち、本発明のシリカケーキは、後述の方法でシリカ濃度5重量%の水性分散液となるようにイオン交換水中で微粒化した後に、シリカ濃度が1.5重量%となるように希釈した該分散液の光散乱指数(n値)が2以上、好ましくは、2.1以上、さらに好ましくは、2.2以上である。

尚、上記n値は、分散液中のシリカの分散状態を表す指標であり、分散性が向上するに連れてこの値は大きくなる。従って、n値が大きいほど微細な分散状態であると考えられるので、シリカケーキがもつ凝集構造の壊れ易さの指標となる。

上記n値は、Journal of Ceramic Society of Japan, 101(6), 707-712 (1993)に記載の方法に準じて測定した値である。即ち、市販の分光光度計を用いて、光の波長( $\lambda$ )が460nm～700nmの範囲の分散液のスペクトルを測定することにより、吸光度( $\tau$ )を求め、 $\log(\lambda)$ に対して $\log(\tau)$ をプロットし、下記式(2)を用いて直線の傾き(-n)を最小二乗法で求める。

$$\tau = \alpha \lambda^{-n} \quad (2)$$

(ここで、 $\tau$ は吸光度、 $\alpha$ は定数、 $\lambda$ は光の波長、そして $n$ は光散乱指数を示す。)

また、上記 $n$ 値の測定において、沈降シリカの水性ケーキより調製されるシリカ濃度5重量%の水性分散液は、該水性ケーキに上記シリカ濃度となるようにイオン交換水を加え、プロペラミキサーで攪拌して予備分散を行い、得られたスラリーを、高圧ホモジナイザーを用いて処理圧力78MPaで一回処理して微粒化することにより得られたものである。

前記したように、沈降シリカ分散液の透明性を向上せしめるためには、高い比表面積を有する沈降シリカを使用することが必要であるが、前記のように、比表面積が220m<sup>2</sup>/g以上の沈降シリカは一次粒子の凝集性が極めて高く、従来のシリカケーキにおいては、分散性の不足により、前記 $n$ 値は高々1.6程度である。 $n$ 値が2未満であると、このようなシリカケーキを原料として調製した沈降シリカ分散液の透明性が低くなるとともに、この沈降シリカ分散液を原料としたインクジェット記録シート用塗工液の透明性も低くなる。即ち、塗工液の透明性が低くなると、前述したように、インク吸収層の透明性が低くなるため、シートに打ち込まれたインクの濃淡が不鮮明になり、得られた画像に色の深みが感じられず、満足する写真画質が得られないのである。

これに対して、本発明のシリカケーキは、2以上という高い $n$ 値を示し、極めて高い分散性を示す。そして、かかる高い $n$ 値を示すシリカケーキにより、極性溶媒に分散した際、極めて透明性の高い安定したシリカ分散液を得ることができる。

本発明のシリカケーキは、上記以外の条件によって特に制限されるものではないが、水分含有率が83～93重量%の範囲であることが、シリカ分散液を製造する場合、極性溶媒中への分散がよりし易いので好ましい。さらに好適には、85～92重量%である。

さらに、シリカケーキを水に分散して5重量%の分散液とした際のpH値が、3～7の範囲にあるものは、シリカケーキの分散性をより向上することができるので、好ましい。より好適なpH値は3.5～6.5である。

本発明のシリカケーキの製造方法は特に制限されるものではないが、代表的な例

としては、反応液のpHを7.5～11.5の範囲内で一定値に保持し且つ温度を90℃以上に保持しながら、珪酸アルカリと鉍酸とを該反応液に同時に添加して反応させることにより沈降シリカを生成せしめ、該沈降シリカを上記反応液より湿潤状態で分離することから成る方法が挙げられる。

- 5 上記製造方法において、珪酸アルカリとしては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等が使用できるが、工業用原料としては珪酸ナトリウムが一般的である。珪酸アルカリの化学式は、Mをアルカリ金属（NaやK）とすると、一般に $M_2O \cdot x SiO_2$ と表記される。xは $SiO_2/M_2O$ のモル比である。

- 本発明のシリカケーキの製造方法に使用する珪酸アルカリの $SiO_2/M_2O$ の  
10 モル比xは特に限定されないが、一般的には2～4、好ましくは、3.0～3.5のモル比のものが好適に使用できる。また、珪酸アルカリの使用時の濃度も特に限定されるものではなく、工業用として入手可能なものをそのまま反応液に添加することもできるし、適度に希釈して使用することも可能である。珪酸アルカリの使用時の $SiO_2$ 濃度は、50～300g/Lが一般的である。

- 15 前記鉍酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等が使用できるが、工業用としては、一般に硫酸が使用される。鉍酸の濃度についても特に限定されず、工業用として入手可能なものをそのまま反応液に添加することもできるし、適度に希釈して使用することも可能である。

- 以下に、本発明のシリカケーキの製造方法について、より詳細に説明する。なお  
20 、下記においては、珪酸アルカリと鉍酸とが同時に添加される前の反応液を初期反応液と呼称する。

- 本発明のシリカケーキの製造に際しては、まず、反応槽に初期反応液を仕込み、プロペラ羽根等を使用して攪拌しつつ、ヒーターによる外部加熱や内部加熱、あるいは、スチームの導入等によって、90℃以上の温度（後述の、珪酸アルカリと鉍酸との反応時に保持されるべき温度）にあらかじめ調節する。  
25

上記初期反応液は、適度な濃度の珪酸アルカリ水溶液でもよいし、水酸化ナトリウム、アンモニア水、アミン類等のような塩基性物質で適度にpHを調節したアルカリ性水溶液、好ましくは、pH値を7.5～11.5の範囲内の一定値（後述の、珪酸アルカリと鉍酸との反応時に保持されるべきpH値）にあらかじめ調節した

- アルカリ水溶液、あるいは、水であってもよい。一般的には、適度な濃度の、例えば  $\text{SiO}_2$  濃度で  $1 \sim 50 \text{ g/L}$  程度の濃度に調整した、珪酸アルカリ水溶液を初期反応液として使用するほうが、 $\text{pH}$  値を一定値に維持しやすい傾向があり、又、使用する鉍酸が少量ですむので、好ましい。また、沈澱法による沈降シリカの製造方法において一般に実施されているように、電解質、一般には硫酸ナトリウム、を初期反応液に添加することも可能であるが、電解質は凝集剤として作用し、又、 $\text{BET}$  比表面積を低下させやすいので、本発明のように  $\text{BET}$  比表面積が高く且つ分散性の良好なシリカケーキを製造する場合には、使用しないほうが好ましい。尚、初期反応液として珪酸アルカリ水溶液を用いた場合には、珪酸アルカリと鉍酸を同時に添加し始める前に  $\text{pH}$  値等を調節する目的で鉍酸を投入しておくことも可能であるが、鉍酸を投入すると、初期反応液中の珪酸アルカリと該投入された鉍酸との中和反応によって少量のシリカや前述の電解質が生成し、本発明の目的とする分散性の良好な沈降シリカケーキが生成しにくくなるため、初期反応液は、鉍酸が投入されていない珪酸アルカリ水溶液であることが好ましい。
- 15 反応液の攪拌は、反応液中の内容物の濃度分布や析出固形分の偏析を回避できるという意味で均一性が保持できる限り、特に制限されない。プロペラ羽根、タービン羽根、パドル翼などを有する一般攪拌機；ディスパーミキサー等のような高速回転遠心放射型攪拌機；ホモジナイザー、ホモミキサー、ウルトラミキサー等のような高速回転せん断型攪拌機；コロイドミル、ブラネタリミキサー等のような分散機、などを用いて攪拌、もしくは、混合すればよい。また、液体搬送用のポンプ等を使用して、反応液の一部を抜き取り、別の位置から再投入するといった反応液の循環による攪拌も採用できる。
- 20

- 本発明では、所定の温度に保持された初期反応液を均一に攪拌しながら、これに珪酸アルカリと鉍酸とを同時に添加して中和反応によって沈降シリカを生成させる操作を行うことが重要である。そして、この操作の際に、反応温度を  $90^\circ\text{C}$  以上に保持し且つ  $\text{pH}$  を  $7.5 \sim 11.5$  の範囲内で一定値に保持することも、また、本発明においては重要である。
- 25

本発明の第一の特徴は、反応温度を上記のように  $90^\circ\text{C}$  以上に保持することである。反応温度が  $90^\circ\text{C}$  より低いと、得られるシリカケーキの分散性が低くなり



、後述する分散性の指標（ $n$  値）が 2 より小さくなる。上記反応温度は特に、9  
2～9 8℃が実施する上では好適な温度範囲であり、さらには、9 3～9 7℃が  
好ましい。

本発明の第二の特徴は、 $pH$ を上記のように 7. 5～1 1. 5 の範囲内で一定値  
5 に保持することである。 $pH$ 値が大きく変動すると、やはり、得られるシリカケー  
クの分散性が劣ったものとなる。とはいえ、 $pH$ の多少の変動は許容されるもので  
あり、その変動幅は、 $\pm 0. 3$ 以内が好ましく、 $\pm 0. 2$ 以内がより好ましい。反  
応液の  $pH$ 値が 7. 5 を下回ると、反応が不安定となって反応液がゲル化しやすい  
等の不都合を生じ、1 1. 5 を超えると生産性が低下する。より好ましい  $pH$ 値の  
10 範囲は、8～1 1 であり、さらに好ましくは、 $pH$ を一定値に保持しやすい 9～1  
1 である。

本発明の第三の特徴は、反応液の  $pH$ を上記のような一定値に保持する手段として  
、珪酸アルカリと鉍酸とを同時に反応液に添加するという操作が採用されることであ  
る。 $pH$ を一定値に保持する手段として、緩衝剤、水酸化ナトリウム等のようなアル  
15 カリ、珪酸アルカリと同時に添加される鉍酸とは別の鉍酸、などを反応液に投入する  
ことが考えられる。しかしながら、緩衝剤を添加した場合には、得られるシリカケー  
クに該緩衝剤の残渣が付着し、それがシリカ分散液の調製時に不純物として悪影響を  
及ぼす（例えば、 $pH$ 値の調整が困難となるとか、他の添加物との相性が悪くなる）  
おそれがある。上記水酸化アルカリ等のようなアルカリ及び上記別の鉍酸を添加する  
20 ことは、珪酸アルカリ及び鉍酸の種類、濃度、モル比 $x$ 等を変えたことに実質的に等  
しいので、本発明が規定する範囲内の操作である。

珪酸アルカリを鉍酸で中和して沈降シリカを合成する沈澱法においては、中和反応  
開始から、少なくともシリカの沈降が起きるまでは、一般に、反応は反応液の  $pH$ 値  
が 7 以上のアルカリ性で実施される。その際の反応形式には、大別して、適度な濃度  
25 に調整した珪酸アルカリ溶液中に鉍酸を添加する方法（反応形式 A）と本発明の採用  
する珪酸アルカリと鉍酸とを一定条件で反応液中へ同時に添加する方法（反応形式  
B）との 2 種類がある。これら反応形式 A 及び B のうち、比表面積が高く分散性の優  
れたシリカケーキを容易に得ることができることから、反応形式 B すなわち珪酸アル  
カリと鉍酸とを一定条件で反応液中へ同時に添加する方法、を採用することが好まし

い。

尚、上記したように、初期反応液として珪酸アルカリ溶液に鉍酸を添加したものを  
用いることも可能であるが、中和反応初期に電解質が生成し、それが凝集剤とし  
て作用するとともに、BET比表面積を低下させやすいので、珪酸アルカリと鉍酸  
5 を同時に添加する前には鉍酸を添加しないことが、本発明の目的とするBET比表  
面積が高く且つ分散性の良好なシリカケーキを製造するには好ましい。

反応形式Bによる本発明のシリカケーキの合成反応は、具体的には、次のように  
遂行される：反応槽に初期反応液として、モル比 $x$ が2～4で $\text{SiO}_2$ 濃度が1～  
50 g/Lとなるような濃度に調整した珪酸ナトリウム水溶液を仕込み、均一にな  
10 るよう搅拌しながら、90℃以上の反応温度に調整する。均一な搅拌及び反応温度  
を維持しながら、モル比 $x$ が2～4で $\text{SiO}_2$ 濃度が50～300 g/Lとなるよ  
うな濃度に調整した珪酸ナトリウム水溶液と $\text{H}_2\text{SO}_4$ 含有量が100～1000  
g/L程度となるように濃度調整した硫酸とを、pHが7.5～11.5の範囲内  
で一定値となるように調整しながら、同時に添加する。シリカ粒子が生成し、シリ  
15 カの沈降が確認された後、所望するBET比表面積となるまで同時添加を継続する  
。その後、硫酸のみを添加してpHを2～6に調整することによって反応液を安定  
化させ、反応を終了する。

本発明のシリカケーキの製造方法としては、珪酸アルカリと鉍酸とをpHが一定  
値となるように制御する条件で同時に添加することを要する。特に、初期反応液に  
20 珪酸アルカリと鉍酸とを同時に添加し始め、シリカ粒子が生成し、少なくとも沈降  
が起きるまで、反応形式Bに従うことが分散性の高い沈降シリカのケーキを得るた  
めに重要である。

反応機構の詳細は不明であるが、本発明のシリカケーキの製造方法においては、  
pHが一定値に保持され且つ珪酸アルカリと鉍酸とが同時に添加されるため、中和  
25 されずに反応液中に残留する珪酸アルカリの濃度がほぼ一定値に保たれ、このこと  
による効果として、分散性の高い沈降シリカのケーキが形成されるのであろうと推  
定される。一方、珪酸アルカリ溶液に鉍酸を添加する反応形式Aの場合、pHを一  
定値に保持することが困難であるばかりでなく、中和されずに反応液中に残留する  
珪酸アルカリ濃度が鉍酸の添加とともに次第に変化（減少）するため、分散性の低

い沈降シリカが生成する場合があると推定される。所望のBET比表面積になるまで珪酸アルカリと鉍酸との同時添加を実施した後は、反応液を安定化させるために、鉍酸のみを添加してpHを7以下、好ましくは2～6にすることが望ましい。また、反応液の安定化には、珪酸アルカリと鉍酸との同時添加を一旦停止して反応液を一定時間攪拌したり、同時添加終了後に温度を保持したまま一定時間の攪拌を継続したりといった、いわゆる熟成の工程を施すことも可能である。

本発明のシリカケーキの製造方法における好適な態様によれば、反応終了時の反応混合物中のシリカ固形分濃度が50 g/L以下、好ましくは、35～47 g/Lになるように、初期反応液及び同時添加される珪酸アルカリ及び鉍酸の濃度、及び  
10 /または、量が設定される。このように設定することは、得られる沈降シリカのBET比表面積を前記範囲に調整するために有効である。

本発明においては、また、沈澱法による沈降シリカの製造方法において一般に実施されているように、反応液中に電解質、一般には硫酸ナトリウム、を適宜添加することも何ら制限なく実施できる。但し、前述の通り、電解質は凝集剤として作用し、又、BET比表面積を低下させやすいので、本発明のようなBET比表面積が  
15 高く且つ分散性の良好な沈降シリカのケーキを製造するためには、電解質を使用しないほうが好ましい。

本発明においては、更に、上記の反応によって得られた反応液より、ろ過によって沈降シリカを分離し、必要に応じて、水洗、及び/または、脱水し、湿潤状態で分離してシリカケーキを得ることができる。湿潤状態のシリカケーキの水分含有率は、前述した通り、83～93重量%の範囲であることが、シリカ分散液を製造する際に分散がより容易になるので好ましい。さらに好適には、85～92重量%である。

上記のろ過、水洗及び脱水には、一般にフィルタープレス等の固液分離装置が使用される。また、水洗は、得られたシリカケーキを水に5重量%の濃度で分散させた分散液が3～7のpH値及び20～400  $\mu$ S/cmの電導度値を有するように実施することが、該シリカケーキの分散性をより向上することができるので、好ましい。より好適には、pHが3.5～6.5、電導度値が50～300  $\mu$ S/cmである。

本発明のシリカケーキは、極性溶媒に対する分散性が極めて良好であり、簡単な分散操作によって沈降シリカが高度に分散したシリカ分散液を得ることができる。因みに、本発明のシリカケーキを極性溶媒に分散させることによって、沈降シリカ分散液中のシリカの平均粒子径が300nm以下であり且つ500nm以上の凝集

5 粒子の割合が5体積%以下である、凝集粒子が高分散した透明性の高いシリカ分散液を得ることができる。

従来、沈降シリカを極性溶媒に分散させて得られるシリカ分散液において、上記のように凝集粒子が高分散したものは得られた例がない。その理由として、以下のような作用機構が推定される。即ち、従来の沈降シリカは一次粒子径の粒度分布が広い

10 め、強い凝集力を有する超微細一次粒子を多量に含有し、その結果、本発明のシリカ分散液におけるような高度な分散状態にまで沈降シリカを分散させることが実質的にできない。これに対して、本発明のシリカ分散液中の沈降シリカは、沈降シリカ粒子の生成条件を上述したように限定したことによって、一次粒子の粒度分布が狭くなり、従って超微細一次粒子の含有量が少ないため、優れた分散性を有するものと推定

15 される。

次に、本発明の沈降シリカ分散液について説明する。

本発明において、平均粒子径とは、沈降シリカ分散液中のシリカ凝集粒子の平均粒子径を指しており、光散乱回折式の粒度分布計で測定した時の体積基準算術平均径 $D_{50}$ を意味する。

20 本発明の沈降シリカ分散液中のシリカ濃度は、用途に応じて適宜に調整することができる。それは、通常、8～15重量%であるが、必要に応じて後述の濃縮方法で濃縮することにより15重量%以上にすることもできる。

本発明のシリカケーキを原料として、沈降シリカ分散液を製造する方法としては、既知のスラリー化方法を特に制限なく実施することができる。

25 例えば、シリカケーキと極性溶媒とを各々所定量ずつ配合した後、分散機を用いて、シリカケーキを極性溶媒中において分散させる方法、極性溶媒を分散槽に予め仕込んだ後、分散機を稼働させながら、徐々にシリカケーキを投入して分散させる方法等を挙げることができる。また、必要に応じて、上記の手法を用いてシリカケーキを極性溶媒中に分散させた後に、分散液中のシリカ粒子を好適な範囲の平均粒

子径まで更に微粒化するための高度な微粒化手段を施す方法が好適に採用される。

上記の分散に用いる分散機は特に制限されないが、プロペラ羽根、タービン羽根、パドル翼などを有する一般攪拌機；ディスパーミキサー等のような高速回転遠心放射型攪拌機；ホモジナイザー、ホモミキサー、ウルトラミキサー等のような高速  
5 回転せん断型攪拌機；コロイドミル、プラネタリミキサーなどのような分散機、が挙げられる。

上記の分散機の中でも強力なせん断力を有する分散機が好適である。具体的には、高速せん断型攪拌機；プロペラ羽根及びパドル翼に更に高速せん断型攪拌機を組み合わせた複合型分散機；プラネタリーミキサーと高速回転遠心放射型攪拌機又は  
10 高速回転せん断型攪拌機とを組み合わせた複合型分散機、等が挙げられる。

本発明において、上記の高度な微粒化方法は特に制限されないが、ビーズミル、サンドミル、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー等を用いた微粒化処理が挙げられる。中でも高圧ホモジナイザーを用いた分散処理が好ましい。

高圧ホモジナイザーを用いて、極性溶媒中にシリカが分散した予備分散液を、処  
15 理圧力30MPa以上で対向衝突させるか、或いはオリフィスの入口側と出口側の差圧が30MPa以上の条件でオリフィスを通してることによって、沈降シリカ分散液中のシリカの平均粒子径が300nm以下であり且つ500nm以上の凝集粒子の割合が5体積%以下である、沈降シリカ分散液を得ることができる。

また、このようにして得られた沈降シリカ分散液は、前述したように用途に応じて適度な濃度とするため、極性溶媒により希釈する操作や各種の濃縮操作等を適宜  
20 実施することも何ら問題なく実施できる。

上記の沈降シリカ分散液を濃縮する操作は、既知の濃縮方法を特に制限なく実施することができる。例えば、極性溶媒の沸点に昇温して行う蒸発濃縮法や減圧下で極性溶媒の沸点を下降せしめて行う減圧蒸発法、更には圧力をかけてポリスルホン  
25 、ポリアクリロニトリル、セルロース等の薄膜を用いて極性溶媒の除去を行う限外ろ過法などが挙げられる。

本発明において用いられる極性溶媒は、シリカケーキが分散するものであれば特に制限なく使用できる。例示すれば、水；メタノール、エタノール、2-プロパノールのようなアルコール類；エーテル類；ケトン類が使用できる。上記溶媒を2種

類以上混合した分散媒も使用可能である。一般的には、水が好適に使用される。

尚、シリカ粒子の保存安定性や分散性を向上させるために、本発明の効果を損なわない範囲で、界面活性剤や防カビ剤等を少量添加しても良い。

また、極性溶媒中においてアニオン性を呈するシリカ粒子をカチオン性に変性する  
5 目的で、本発明のシリカケーキとカチオン性樹脂とを極性溶媒中で混合及び分散  
を行うことにより、カチオン変性したシリカ粒子を分散した沈降シリカ分散液、す  
なわち、カチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を製造することもできる。

カチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液をインクジェット記録シート用塗工液の原  
料として使用すると、該塗工液を塗工したインクジェット記録シートのインク定着  
10 性、耐水性及び画像濃度を高めることができる。

カチオン性樹脂としては、水に溶解した時、解離してカチオン性を呈する樹脂で  
あれば、特に制限なく使用できる。第1～3級アミン基、または、第4級アンモニ  
ウム塩基を有する樹脂が好適である。具体的なものを例示すると、ポリエチレンイ  
ミン、ポリビニルピリジン、ポリアミンスルホン、ホリジアルキルアミノエチルメ  
15 タクリレート、ポリジアルキルアミノエチルアクリレート、ポリジアルキルアミノ  
エチルメタクリルアミド、ポリジアルキルアミノエチルアクリルアミド、ポリエポ  
キシアミン、ポリアミドアミン、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジシアン  
ジアミドポリアルキルポリアルキレンポリアミン縮合物、ポリビニルアミン、ポ  
リアリルアミン等のようなポリマー及びこれらの塩酸塩；ポリジアリルジメチルア  
20 ンモニウムクロライド；ジアリルジメチルアンモニウムクロライドと他のモノマー  
、例えばアクリルアミド等、との共重合物；ポリジアリルメチルアミン塩酸塩；ポ  
リメタクリル酸エステルメチルクロライド4級塩、等を挙げることができる。

本発明において、カチオン性樹脂の配合量は、カチオン性樹脂変性沈降シリカ分  
散液が製造途中でゲル化することなく安定に製造でき、且つ、得られたカチオン性  
25 樹脂変性沈降シリカ分散液の粘度を低くすることができるように、シリカ100重  
量部に対して、3～50重量部、特に3～15重量部とすることが好ましい。

カチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液の粘度が高くなると、以降に続く製造工程  
においてハンドリング性が低下するので好ましくない。カチオン性樹脂の添加量に  
対するカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液の安定性は、添加するカチオン性樹脂

の種類により異なるため、予め実験により、該分散液の粘度が一番低くなる最適な添加量を前記添加量範囲の中から選択することが好ましい。

本発明のシリカケーキとカチオン性樹脂とを極性溶媒中で混合し分散させることによってカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を製造する方法は特に制限されない  
5 が、極性溶媒中にシリカケーキを分散させたものにカチオン性樹脂を混合して分散させる方法や極性溶媒中にカチオン性樹脂を混合したものに徐々にシリカケーキを投入することによりシリカケーキとカチオン性樹脂との混合及び分散を行なう方法などが挙げられる。また、必要に応じて、上記の手法を用いてカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を調製した後に、分散液中のシリカ粒子を好適な範囲の平均粒子  
10 径まで更に微粒化するための高度な微粒化手段を施す方法が好適に採用される。

本発明においては、上記した本発明のシリカケーキを用いることにより、極性溶媒中にBET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカ粒子及びバインダーを含有する極性溶媒よりなるインクジェット記録シート用塗工液であって、該塗工液をシリカ濃度1.5重量%となるように希釈して測定される透過率が20%以上である、ことを特徴とするインクジェット記録シート用塗工液を容易に得ることができる。  
15

本発明の塗工液の特徴は、比較的高いBET比表面積を有する沈降シリカを含有しているのにも関わらず、そのシリカ粒子が極めて高度に分散していることにある。即ち、本発明の塗工液は、シリカ濃度が1.5重量%となるように希釈した液の  
20 透過率が20%以上、特に25%以上であることを最大の特徴とする。透過率は塗工液の透明性を表す指数であり、透過率が20%未満であると、該塗工液を塗布して得られたインク吸収層の透明性が低くなり、シートに打ち込まれたインクの濃淡が不鮮明になり、得られた画像の色に深みを感じられず、写真並みの画質を実現することが不可能となる。

尚、本発明において、上記塗工液の透過率は、該塗工液と同種の極性溶媒を使用してシリカ濃度が1.5重量%となるように希釈した該塗工液の測定波長589nm(NaD線)の吸光度( $\tau$ )を分光光度計により測定し、下記式(3)により透過率(T)を求めた値である。  
25

$$T(\%) = 10^{(2-\tau)} \quad (3)$$

比表面積が  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の沈降シリカ粒子を使用して得られる塗工液において、上記のように高い透明性は、従来の塗工液には例がなく、本発明のシリカゲールを使用することによって達成された効果である。

本発明において使用されるバインダーとしては、塗工液の調製に使用される公知の各種のバインダーを用いることができる。代表的なバインダーの具体例としては、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ガゼイン、でんぷん、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらのうち、分散適性及び塗料安定性の観点から、ポリビニルアルコール又はその誘導体が最も有効に使用される。上記のポリビニルアルコール誘導体としては、カチオン変性ポリビニルアルコール又はノニオン変性ポリビニルアルコールが挙げられる。また、上記バインダーを2種類以上混合したバインダーも使用可能である。

本発明において、沈降シリカに対するバインダーの配合割合は、公知の塗工液において一般に採用される割合が特に制限なく採用される。例えば、沈降シリカ100重量部に対して10～100重量部、好ましくは、30～60重量部の割合である。

本発明において、塗工液中の沈降シリカ濃度は、原料である沈降シリカ分散液の沈降シリカ濃度によって決まるが、5～30重量%、好ましくは、5～20重量%である。

本発明の塗工液は、更にカチオン性樹脂を含有していることが好ましい。カチオン性樹脂を含有させることにより、該塗工液を塗工したインクジェット記録シートのインク定着性、耐水性及び画像濃度を高めることができる。

カチオン性樹脂としては、上記したカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液におけるカチオン性樹脂と同様の樹脂を使用できる。

また、カチオン性樹脂の配合量は、塗工液が製造途中でゲル化することなく安定に製造でき、且つ、得られた塗工液の粘度を低くすることができるように、沈降シリカ粒子100重量部に対して、3～50重量部、特に3～15重量部とすることが好ましい。

本発明の塗工液は、BET比表面積が  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の沈降シリカとバインダーとを極性溶媒中に分散することにより製造することができる。



沈降シリカとバインダーとを極性溶媒中に分散する方法は、特に制限されないが、一般には、沈降シリカを極性溶媒に分散させて得られる沈降シリカ分散液にバインダーを添加する方法が好適である。

- 5 沈降シリカとして本発明のシリカケーキを用いると、インクジェット記録シート  
の用途に極めて好適な透明性の高い塗工液を容易に得ることが可能となる。従って、  
沈降シリカ分散液としては、本発明のシリカケーキを極性溶媒中に分散させたもの  
を用いることが好ましい。カチオン性樹脂を含有した塗工液を製造する場合には、  
上記のカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を用いればよい。

- 10 本発明のシリカケーキを極性溶媒中に分散させた上記の沈降シリカ分散液又はカ  
チオン性樹脂変性沈降シリカ分散液とバインダーとを混合して塗工液を製造する方  
法としては、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、プロペラ翼、タービ  
ン翼などを有する一般攪拌機やホモジナイザー、ホモミキサー等のような高速回転  
せん断型攪拌機を装着した混合槽中に、沈降シリカ分散液又はカチオン性樹脂変性  
沈降シリカ分散液とバインダーとを投入し、混合する方法が一般的である。

- 15 本発明の塗工液には、本発明の効果を著しく低下させない限り、公知の任意の添加  
剤を配合することができる。代表的な添加剤の例としては、カチオン性樹脂等のよ  
うな耐水性向上剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、界面活性剤、pH調整剤、消泡剤、  
防カビ剤などを挙げることができる。

- 20 上記の任意の添加剤の塗工液への添加方法は、特に制限はなく、前述した塗工液  
の製造に際して公知の方法で添加することができる。例えば沈降シリカ分散液とバ  
インダーとの混合物に添加する方法、予めバインダーに添加しておく方法、予め沈  
降シリカ分散液に添加しておく方法等が挙げられる。或いは、沈降シリカ分散液を  
製造するためにシリカケーキを極性溶媒中に分散させる際に予め添加しておいても  
良い。

- 25 本発明の塗工液を用いて製造されるインクジェット記録シートの支持体として  
は、特に限定されることなく、透明又は不透明の支持体を適宜使用することができ  
る。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル等のようなプ  
ラスチックのフィルム類；上質紙、アート紙、ポリエチレンラミネート紙などのよ  
うな紙類；合成紙、などがその例である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を具体的に説明するため、実施例及び比較例を示すが、本発明はこれらの実施例のみに制限されるものではない。

シリカケーキ及びシリカ分散液に関する測定方法は、以下の通りである。

5     [BET比表面積]

シリカケーキを乾燥器（120℃）に24時間以上入れて乾燥した後、マイクロメリティクス社製のアサップ2010を使用して、窒素吸着量を測定し、相対圧0.2における1点法の値を採用した。

      [シリカケーキの水分含有率]

- 10    シリカケーキ3～10gを秤量瓶に秤取り、105℃に保温した乾燥器中に12時間以上入れ、水分乾燥前後の重量から算出した。

      [シリカ濃度5重量%分散液のpH及び電導度]

- 予め水分含有率を測定したシリカケーキとイオン交換水とを、シリカ濃度が5重量%となるように配合し、プロペラミキサーで攪拌混合してスラリー化し、市販の  
15    pH計、及び、電導度計を使用して25℃における値を測定した。

      [n値]

      予め水分含有率を測定したシリカケーキに、シリカ濃度が5重量%となるようにイオン交換水を加え、プロペラミキサーで攪拌することにより予備混合を行い、スラリー化した。

- 20    得られたスラリーを、高圧ホモジナイザー（ナノマイザー製：ナノマイザー、LA-31）を用いて処理圧力78MPaで一回処理することにより、シリカ分散液を調製した。次にこのシリカ分散液の可視光吸収スペクトルを、分光光度計（日本分光製、Ubest-35型）を用いて測定した。

- まず、光路長10mmのセルを用い、参照セル及び試料セルにそれぞれイオン交換水を満たし、全波長範囲にわたってゼロ点校正を行った。次に、シリカ分散液の  
25    シリカ濃度が1.5重量%となるようにイオン交換水で希釈し、試料セルに入れて、波長（ $\lambda$ ）460～760nmの吸光度（ $\tau$ ）を測定した。 $\log(\lambda)$ 及び  
       $\log(\tau)$ をプロットし、前述した式（2）を用いて直線の傾き  
      （ $-n$ ）を最小二乗法で求めた。

## 【粒度分布及び平均粒子径】

光散乱回折式の粒度分布測定装置（コールター製、コールターLS-230）を用いて、シリカの屈折率1.458、分散媒として用いている水の屈折率1.332の条件で沈降シリカ分散液の粒度分布を測定し、500nm以上の粒子の体積割合及び、体積基準算術平均径 $D_{50}$ を算出した。この体積基準算術平均径を平均粒子径とした。

## 【反応終了時の反応混合物中のシリカ固形分濃度】

反応終了時の反応混合物100mLを採取し、No. 5Aろ紙を用いてろ過し、ろ過残渣にイオン交換水1Lを加えて洗浄した。この残渣を乾燥器（120℃）に24時間以上入れて乾燥した後、重量を測定し、単位反応液量（1L）中のシリカ固形分重量（g）として表示した（単位：g/L）。

また、塗工液に関する測定方法は、以下の通りである。

## 【塗工液の透明性】

塗工液のシリカ濃度が1.5重量%となるようにイオン交換水で希釈し、該希釈された塗工液の吸光度（ $\tau$ ）を分光光度計（日本分光製、Ubest-35型）を用いて測定し、前述した式（3）より透過率（T）を算出した。本測定において、光路長は10mm、測定波長は589nm（NaD線）とした。

## 【塗工液の安定性】

塗工液を5日間放置し、塗工液中の凝集物の発生の有無を目視により観察した。

- ◎：凝集物の発生が認められない。  
○：凝集物の発生がほとんど認められない。  
△：凝集物の発生が僅かに認められる。  
×：凝集物の発生が認められる。

## 【塗工層の透明性】

塗工液をバーコーダーで塗工量が20g/m<sup>2</sup>になるようにPETシート（メリネックス705、アイ・シー・アイ・ジャパン製）の表面に塗布乾燥し、PETシート上に塗工層を作成した。得られたシートのヘーズをヘーズメーター（スガ試験機社製、カラーコンピューター）を用いて、JIS K 7136の測定方法に準じて測定を行い、塗工層の透明性を下記の基準で評価した。

- ◎：ヘーズ 50%以下  
○：ヘーズ 50%～60%  
△：ヘーズ 60%～70%  
×：ヘーズ 70%以上

5 実施例 1

珪酸ナトリウム溶液 ( $\text{SiO}_2$  濃度  $10 \text{ g/L}$ 、モル比  $x = 3.4$ )  $6 \text{ L}$  を初期反応液として反応槽に仕込み、プロペラ式攪拌翼で混合しながら、加熱して  $95^\circ\text{C}$  に昇温させた。該初期反応液を、温度を  $95^\circ\text{C}$  に保持したまま攪拌し、その中に、珪酸ナトリウム溶液 ( $\text{SiO}_2$  濃度  $180 \text{ g/L}$ 、モル比  $x = 3.4$ ) を  $32 \text{ mL/min}$  の速度で且つ硫酸 (濃度  $221 \text{ g/L}$ ) を  $12 \text{ mL/min}$  の速度で同時に  $50$  分間にわたり添加した。

この間、反応液の  $\text{pH}$  は  $10.2 \sim 10.5$  であった。同時添加終了後、 $95^\circ\text{C}$  を保持したまま  $40$  分間攪拌を継続した。続いて、上記の硫酸を  $\text{pH}$  が  $3.0$  となるまで添加して反応スラリーを得た。シリカ固形分濃度は、 $42 \text{ g/L}$  であった。

15 反応スラリーを減圧ろ過し、イオン交換水にて洗浄してシリカケーキを得た。このシリカケーキの物性を測定したところ、水分含有率が  $89.5$  重量%、 $5\%$  分散液の  $\text{pH}$  が  $5.1$ 、電導度が  $164 \mu\text{S/cm}$  であった。 $n$  値は  $2.4$  であった。また、上記シリカの  $\text{BET}$  比表面積は、 $276 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

実施例 2

20 初期反応液中へ添加した珪酸ナトリウム溶液を  $\text{SiO}_2$  濃度  $270 \text{ g/L}$  のものとし、その添加速度を  $21 \text{ mL/min}$  とし、同時添加終了後に硫酸を  $\text{pH}$  が  $4.5$  となるまで添加した以外は、実施例 1 と同様の操作を実施した。

同時添加時の  $\text{pH}$  は  $10.4 \sim 10.6$  であった。また、反応終了時のシリカ固形分濃度は、 $45 \text{ g/L}$  であった。

25 反応スラリーからろ過、洗浄、脱水して得られたシリカケーキの物性は、水分含有率が  $89.0$  重量%、 $5\%$  分散液の  $\text{pH}$  が  $6.4$ 、電導度が  $136 \mu\text{S/cm}$  であった。 $n$  値は  $2.5$  であった。また、上記シリカの  $\text{BET}$  比表面積は、 $265 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

### 実施例 3

0. 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 5.9 L を初期反応液として反応槽に仕込み、プロペラ式攪拌翼で混合しながら、加熱して 93℃ に昇温させた。この初期反応液に、珪酸ナトリウム溶液 ( $\text{SiO}_2$  濃度 180 g/L、モル比  $x = 3.4$ ) を 42 mL/min の速度で且つ硫酸 (濃度 221 g/L) を 12 mL/min の速度で同時に 40 分間にわたり添加した。

この間、反応液の pH は 10.0 ~ 10.2 であった。同時添加終了後、93℃ を保持したまま 20 分間攪拌を継続した。続いて、上記の硫酸を pH が 3.4 となるまで添加して反応スラリーを得た。シリカ固形分濃度は、36 g/L であった。

10 反応スラリーを減圧ろ過し、イオン交換水にて洗浄してシリカケーキを得た。このシリカケーキの物性を測定したところ、水分含有率が 89.6 重量%、5% 分散液の pH が 4.6、電導度が  $229 \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。n 値は 2.9 であった。また、上記シリカの BET 比表面積は、 $316 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

### 実施例 4

15 水 6.3 L を初期反応液として反応槽に仕込み、プロペラ式攪拌翼で混合しながら、加熱して 93℃ とした。この初期反応液に、珪酸ナトリウム溶液 ( $\text{SiO}_2$  濃度 270 g/L、モル比  $x = 3.4$ ) を 37 mL/min の速度で且つ硫酸 (濃度 221 g/L) を 21 mL/min の速度で同時に 30 分間にわたり添加した。

この間、反応液の pH は 9.3 ~ 9.6 であった。同時添加終了後、93℃ を保持したまま 10 分間攪拌を継続した。続いて、上記の硫酸を pH が 3.1 となるまで添加して反応スラリーを得た。シリカ固形分濃度は、37 g/L であった。

反応スラリーを減圧ろ過し、イオン交換水にて洗浄してシリカケーキを得た。このシリカケーキの物性を測定したところ、水分含有率が 91.6 重量%、5% 分散液の pH が 3.6、電導度が  $247 \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。n 値は 2.9 であった。

25 また、上記シリカの BET 比表面積は、 $337 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

### 実施例 5

水 6.2 L を初期反応液として反応槽に仕込み、プロペラ式攪拌翼で混合しながら、加熱して 94℃ とした。この初期反応液に、珪酸ナトリウム溶液 ( $\text{SiO}_2$  濃度 270 g/L、モル比  $x = 3.4$ ) を 19 mL/min の速度で且つ硫酸 (濃度

221 g/L) を 9.7 mL/min の速度で同時に 60 分間にわたり添加した。

この間、反応液の pH は 9.5 ~ 9.8 であった、同時添加終了後、94°C を保持したまま 30 分間攪拌を継続した。続いて、上記の硫酸を pH が 3.2 となるまで添加して反応スラリーを得た。シリカ固形分濃度は、38 g/L であった。

- 5 反応スラリーを減圧ろ過し、イオン交換水にて洗浄してシリカケーキを得た。このシリカケーキの物性を測定したところ、水分含有率が 88.6 重量%、5% 分散液の pH が 4.9、電導度が  $92 \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。n 値は 2.4 であった。また、上記シリカの BET 比表面積は、 $257 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

#### 比較例 1

- 10 珪酸ナトリウム溶液 ( $\text{SiO}_2$  濃度 50 g/L、モル比  $x = 3.2$ ) 8 L、及び、硫酸ナトリウム 92 g を反応槽中に仕込み、攪拌下に、40°C の温度において、硫酸 (221 g/L) を 31 mL/min の速度で 15 分間添加した。次いで、反応液を攪拌下に温度を 95°C まで昇温した。95°C に保持した状態で、上記の硫酸を 5.1 mL/min の速度で反応混合物の pH が 5.5 になるまで加えた。生成した沈降シリカは実施例 1 と同様の操作でろ過し、洗浄した。

15 得られたシリカケーキの物性を測定したところ水分含有量が 88.9 重量%、5% 分散液の pH が 6.0 であった。n 値は 1.6 であった。また、上記沈降シリカの BET 比表面積は、 $280 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

#### 比較例 2

- 20 珪酸ナトリウム溶液 ( $\text{SiO}_2$  濃度 10 g/L、モル比  $x = 3.4$ ) 2.2 L を反応槽に仕込み、反応温度を 87°C に保持した。この中へ、珪酸ナトリウム溶液 ( $\text{SiO}_2$  濃度 90 g/L、モル比  $x = 3.4$ ) を 38 mL/min の速度で且つ硫酸 (濃度 221 g/L) を 6.5 mL/min の速度で同時に 110 分間にわたり添加した。この間、反応液の pH は 10.0 ~ 10.3 であった。同時添加終了後、87°C を保持したまま 10 分間攪拌を継続し、引き続いて、上記の硫酸を pH が 3.5 となるまで添加して反応スラリーを得た。シリカ固形分濃度は、55 g/L であった。

25 反応スラリーをろ過し、洗浄して得られたシリカケーキの物性を測定したところ、水分含有量が 87.3 重量%、5% 分散液の pH が 5.4 であった。n 値は 0.

9であった。また、上記シリカのBET比表面積は、 $197\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

### 比較例3

実施例1と同様の方法で得られたシリカケーキを $120^\circ\text{C}$ に保持した乾燥器に20時間置いて乾燥後、さらに室内に24時間放置した。これをコーヒーマルで粉碎し、シリカ粉末を得た。

得られたシリカ粉末の水分含有率は6.1重量%であり、シリカ分散液の $n$ 値は0.6であった。

### 比較例4

珪酸ナトリウム溶液( $\text{SiO}_2$ 濃度 $10\text{ g/L}$ 、モル比 $x=3.4$ ) $2.5\text{ L}$ を反応槽に仕込み、反応温度を $80^\circ\text{C}$ に保持した。この中へ、珪酸ナトリウム溶液( $\text{SiO}_2$ 濃度 $90\text{ g/L}$ 、モル比 $x=3.4$ )を $40\text{ mL/min}$ の速度で且つ硫酸(濃度 $221\text{ g/L}$ )を $6.8\text{ mL/min}$ の速度で同時に115分間にわたり添加した。この間、反応液の $\text{pH}$ は $10.1\sim 10.5$ であった。同時添加終了後、 $80^\circ\text{C}$ を保持したまま10分間攪拌を継続し、引き続いて、上記の硫酸を $\text{pH}$ が3.4となるまで添加して反応スラリーを得た。シリカ固形分濃度は、 $55\text{ g/L}$ であった。

反応スラリーをろ過し、洗浄して得られたシリカケーキの物性を測定したところ、水分含有量が86.5重量%、5%分散液の $\text{pH}$ が6.0であった。 $n$ 値は1.2であった。また、上記シリカのBET比表面積は、 $244\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

### 実施例6

実施例1で得られたシリカケーキをコロイドミル(PUC社製、コロイドミルK60)により、スラリー化した後、所定量のイオン交換水を用いて希釈し、シリカ濃度10重量%のシリカスラリーを得た。このシリカスラリーを高圧ホモジナイザー(ナノマイザー製、ナノマイザーLA-31)を用いて処理圧力 $78\text{ MPa}$ で微粒化処理を行い、沈降シリカ分散液を得た。得られた沈降シリカ分散液の平均粒子径は $137\text{ nm}$ であり、 $500\text{ nm}$ 以上の粒子の割合は0.6体積%であった。

### 実施例7

シリカケーキを実施例2で得られたシリカケーキに変更したこと以外は、実施例6と同様にして沈降シリカ分散液を得た。得られた沈降シリカ分散液の平均粒子径

は133nmであり、500nm以上の粒子の割合は0.5体積%であった。

#### 実施例 8

シリカケーキを実施例3で得られたシリカケーキに変更したこと以外は、実施例6と同様にして沈降シリカ分散液を得た。得られた沈降シリカ分散液の平均粒子径は112nmであり、500nm以上の粒子の割合は0体積%であった。

#### 実施例 9

シリカケーキを実施例4で得られたシリカケーキに変更したこと以外は、実施例6と同様にして沈降シリカ分散液を得た。得られた沈降シリカ分散液の平均粒子径は100nmであり、500nm以上の粒子の割合は0体積%であった。

#### 実施例 10

シリカケーキを実施例5で得られたシリカケーキに変更したこと以外は、実施例6と同様にして沈降シリカ分散液を得た。得られた沈降シリカ分散液の平均粒子径は140nmであり、500nm以上の粒子の割合は0.2体積%であった。

#### 比較例 5

シリカケーキを比較例1で得られたシリカケーキに変更したこと以外は、実施例6と同様にして沈降シリカ分散液を得た。得られた沈降シリカ分散液の平均粒子径は380nmであり、500nm以上の粒子の割合は12.9体積%であった。

#### 比較例 6

シリカケーキを比較例2で得られたシリカケーキに変更したこと以外は、実施例6と同様にして沈降シリカ分散液を得た。得られた沈降シリカ分散液の平均粒子径は346nmであり、500nm以上の粒子の割合は13.1体積%であった。

#### 比較例 7

イオン交換水893g中に比較例3で得られたシリカ粉末107g（水分6.1重量%）を徐々に添加しながら、ホモジナイザー（イカ製、ホモジナイザーT-25）で分散してシリカ濃度10重量%のシリカスラリーを得た。このシリカスラリーを高圧ホモジナイザー（ナノマイザー製、ナノマイザーLA-31）を用いて処理圧力78MPaで微粒化処理を行い、沈降シリカ分散液を得た。得られた沈降シリカ分散液の平均粒子径は18.5μmであり、500nm以上の粒子の割合は94.5体積%であった。



### 比較例 8

シリカケーキを比較例 4 で得られたシリカケーキに変更したこと以外は、実施例 6 と同様にして沈降シリカ分散液を得た。得られた沈降シリカ分散液の平均粒子径は 320 nm であり、500 nm 以上の粒子の割合は 11.1 体積%であった。

### 5 実施例 1 1

実施例 1 で得られたシリカケーキをコロイドミル (PUC 社製、コロイドミル K 60) により、スラリー化した後、所定量のイオン交換水を用いて希釈し、シリカ濃度 10 重量%のシリカスラリーを得た。このシリカスラリー 500 g に、ジアリルメチルアミン塩酸塩重合物を 20 重量%の濃度で含有するカチオン性樹脂水溶液 12.5 g を添加して、ウルトラミキサー (みづほ工業製、ウルトラミキサー LR-2) を用いて混合することにより、予備混合液を得た。この予備混合液を高圧ホモジナイザー (ナノマイザー製、ナノマイザー LA-31) を用いて処理圧力 78 MPa で微粒化処理を行い、カチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を得た。得られたカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液の平均粒子径は 193 nm であり、500 nm 以上の粒子の割合は 3.6 体積%であった。

### 15 実施例 1 2

シリカケーキを実施例 2 で得られたシリカケーキに変更したこと以外は、実施例 1 1 と同様にしてカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を得た。得られたカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液の平均粒子径は 171 nm であり、500 nm 以上の粒子の割合は 2.6 体積%であった。

### 比較例 9

シリカケーキを比較例 1 で得られたシリカケーキに変更したこと以外は、実施例 1 1 と同様にしてカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を得た。得られたカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液の平均粒子径は 3,584 nm であり、500 nm 以上の粒子の割合は 34.9 体積%であった。

### 25 比較例 1 0

シリカケーキを比較例 2 で得られたシリカケーキに変更したこと以外は、実施例 1 1 と同様にしてカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を得た。得られたカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液の平均粒子径は 433 nm であり、500 nm 以上の

粒子の割合は15.4体積%であった。

#### 実施例 1 3

実施例6で得られた沈降シリカ分散液50gと10重量%濃度のポリビニルアルコール水溶液(クラレ製、PVA117)25gとを、プロペラミキサーで攪拌することによって混合し、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表1に示した。

#### 実施例 1 4

沈降シリカ分散液を実施例7で得られた沈降シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例13と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表1に示した。

#### 10 実施例 1 5

沈降シリカ分散液を実施例8で得られた沈降シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例13と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表1に示した。

#### 実施例 1 6

15 沈降シリカ分散液を実施例9で得られた沈降シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例13と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表1に示した。

#### 実施例 1 7

20 沈降シリカ分散液を実施例10で得られた沈降シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例13と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表1に示した。

#### 比較例 1 1

25 沈降シリカ分散液を比較例5で得られた沈降シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例13と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表1に示した。

#### 比較例 1 2

沈降シリカ分散液を比較例6で得られた沈降シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例13と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表1に示した。

比較例 1 3

沈降シリカ分散液を比較例 7 で得られた沈降シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表 1 に示した。

5      比較例 1 4

沈降シリカ分散液を比較例 8 で得られた沈降シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表 1 に示した。

実施例 1 8

- 10      実施例 1 1 で得られたカチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液 5 0 g と 1 0 重量% 濃度のポリビニルアルコール水溶液（クラレ製、PVA 1 1 7）2 5 g とを、プロペラミキサーで攪拌下に混合することによって、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表 1 に示した。

実施例 1 9

- 15      カチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を実施例 1 2 で得られたカチオン性樹脂変性シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例 1 8 と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表 1 に示した。

比較例 1 5

- 20      カチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を比較例 9 で得られたカチオン性樹脂変性シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例 1 8 と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表 1 に示した。

比較例 1 6

- 25      カチオン性樹脂変性沈降シリカ分散液を比較例 1 0 で得られたカチオン性樹脂変性シリカ分散液に変更したこと以外は、実施例 1 8 と同様にして、塗工液を得た。得られた塗工液の物性を表 1 に示した。

表 1

	塗工液		塗工層
	透過率 %	安定性	透明性
実施例 13	40	○	◎
実施例 14	41	○	◎
実施例 15	60	○	◎
実施例 16	59	○	◎
実施例 17	21	○	○
比較例 11	17	○	△
比較例 12	2	○	×
比較例 13	0	×	×
比較例 14	2	○	×
実施例 18	25	◎	○
実施例 19	32	◎	○
比較例 15	6	◎	×
比較例 16	1	◎	×

産業上の利用可能性

以上のように、本発明のシリカケーキは、一次粒子径が小さいにも拘わらず、極性溶媒に分散する際の分散性に極めて優れたものであり、このシリカケーキを使用すれば、容易に透明性の高いシリカ分散液を得ることができる。従って、本発明によれば、シリカ分散液の生産性を格段に改善することが可能となる。

また、このようなシリカ分散液とバインダーとを混合することにより得られたインクジェット記録シート用塗工液は、シリカ濃度が1.5重量%になるように希釈した該塗工液の透過率が20%以上であるような、高い透明性を有しており、このため、この該塗工液を用いて作成した塗工層は、従来の沈降シリカを用いて作成した塗工層と比較して、透明性が高い。従って、本発明によれば、写真画質を得るの

に最適なインクジェット記録シートを製造することが可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. BET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカのケーキであって、シリカ濃度5重量%の水性分散液となるようにイオン交換水中で分散させたのちシリカ濃度が1.5重量%となるように希釈した該分散液の光散乱指数(n値)が2以上である、ことを特徴とする易分散性沈降シリカのケーキ。  
5
2. 水分含有率が8.3~9.3重量%の範囲にある、請求の範囲1記載の易分散性沈降シリカのケーキ。  
10
3. 反応液のpHを7.5~11.5の範囲内で一定値に保持し且つ温度を90℃以上に保持しながら、珪酸アルカリと鉍酸とを該反応液に同時に添加して反応させることにより沈降シリカを生成せしめ、該沈降シリカを上記反応液より湿潤状態で分離する、ことを特徴とする易分散性沈降シリカのケーキの製造方法。  
15
4. 反応終了時の反応混合物中のシリカ固形分濃度が50 g/L以下である、請求の範囲3記載の易分散性沈降シリカのケーキの製造方法。  
20
5. 極性溶媒中に請求の範囲1記載の易分散性沈降シリカのケーキを分散せしめた分散液であって、該分散液中に存在する沈降シリカ粒子の平均粒子径が300 nm以下であり且つ粒子径500 nm以上の凝集粒子の割合が5体積%以下である、ことを特徴とする沈降シリカ分散液。  
25
6. 更にカチオン性樹脂を分散せしめた請求の範囲5記載の沈降シリカ分散液。
7. 極性溶媒中に請求の範囲1記載の沈降シリカのケーキを分散させたシリカスラリーを高圧ホモジナイザーにより微粒化処理する、ことを特徴とする請求の範囲5記載の沈降シリカ分散液の製造方法。

8. 極性溶媒中に請求の範囲 1 記載の沈降シリカのケーキ及びカチオン性樹脂を分散させた予備混合液を高圧ホモジナイザーにより微粒化処理する、ことを特徴とする請求の範囲 6 記載の沈降シリカ分散液の製造方法。
- 5 9. BET比表面積が  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の沈降シリカ粒子及びバインダーを含有する極性溶媒よりなるインクジェット記録シート用塗工液であって、該塗工液をシリカ濃度 1.5 重量%となるように希釈して測定される透過率が 20%以上である、ことを特徴とするインクジェット記録シート用塗工液。
- 10 10. 更にカチオン性樹脂を含有する請求の範囲 9 記載のインクジェット記録シート用塗工液。
11. 請求の範囲 1 記載の沈降シリカのケーキ及びバインダーを極性溶媒中に分散させる、ことを特徴とする請求の範囲 9 記載のインクジェット記録シート用塗工液の製造方法。
- 15 12. 請求の範囲 1 記載の沈降シリカのケーキ、カチオン性樹脂及びバインダーを極性溶媒中に分散させる、ことを特徴とする請求の範囲 10 記載のインクジェット記録シート用塗工液の製造方法。

## 補正書の請求の範囲

[2003年11月19日 (19. 11. 03) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲  
3及び9は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. BET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカのケーキであって、シリ  
カ濃度5重量%の水性分散液となるようにイオン交換水中で分散させたのちシリカ  
5 濃度が1.5重量%となるように希釈した該分散液の光散乱指数( $n$ 値)が2以上  
である、ことを特徴とする易分散性沈降シリカのケーキ。
2. 水分含有率が83～93重量%の範囲にある、請求の範囲1記載の易分散性  
沈降シリカのケーキ。
- 10 3. (補正後) 初期反応液として珪酸アルカリ水溶液、塩基性物質でpH調節し  
たアルカリ性水溶液及び水の何れかを用い、反応液のpHを7.5～11.5の範  
囲内でpHの変動幅が±0.3以内の一定値に保持し且つ温度を90℃以上に保持  
しながら、珪酸アルカリと鉍酸とを該反応液に同時に添加して反応させることによ  
15 り沈降シリカを生成せしめ、該沈降シリカを上記反応液より湿潤状態で分離する、  
ことを特徴とする易分散性沈降シリカのケーキの製造方法。
4. 反応終了時の反応混合物中のシリカ固形分濃度が50 g/L以下である、請  
求の範囲3記載の易分散性沈降シリカのケーキの製造方法。
- 20 5. 極性溶媒中に請求の範囲1記載の易分散性沈降シリカのケーキを分散せしめ  
た分散液であって、該分散液中に存在する沈降シリカ粒子の平均粒子径が300 n  
m以下であり且つ粒子径500 nm以上の凝集粒子の割合が5体積%以下である、  
ことを特徴とする沈降シリカ分散液。
- 25 6. 更にカチオン性樹脂を分散せしめた請求の範囲5記載の沈降シリカ分散液。
7. 極性溶媒中に請求の範囲1記載の沈降シリカのケーキを分散させたシリカス  
ラリーを高圧ホモジナイザーにより微粒化処理する、ことを特徴とする請求の範囲  
30 5記載の沈降シリカ分散液の製造方法。



8. 極性溶媒中に請求の範囲 1 記載の沈降シリカのケーキ及びカチオン性樹脂を分散させた予備混合液を高圧ホモジナイザーにより微粒化処理する、ことを特徴とする請求の範囲 6 記載の沈降シリカ分散液の製造方法。
- 5 9. (補正後) 極性溶媒中に請求の範囲 1 記載の易分散性沈降シリカのケーキ及びバインダーを分散させて得られるインクジェット記録シート用塗工液であって、該塗工液をシリカ濃度 1.5 重量%となるように希釈して測定される透過率が 20%以上である、ことを特徴とするインクジェット記録シート用塗工液。
- 10 10. 更にカチオン性樹脂を含有する請求の範囲 9 記載のインクジェット記録シート用塗工液。
11. 請求の範囲 1 記載の沈降シリカのケーキ及びバインダーを極性溶媒中に分散させる、ことを特徴とする請求の範囲 9 記載のインクジェット記録シート用塗工液の製造方法。
- 15 12. 請求の範囲 1 記載の沈降シリカのケーキ、カチオン性樹脂及びバインダーを極性溶媒中に分散させる、ことを特徴とする請求の範囲 10 記載のインクジェット記録シート用塗工液の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08529

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/12, 33/143, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/12, B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-223810 A (Nippon Silica Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 August, 1995 (22.08.95), Page 4, right column, lines 7 to 18 (Family: none)	1-4 5-12
X A	EP 535943 A1 (JOSEPH CROSFIELD & SONS LTD.), 07 April, 1993 (07.04.93), Examples 3, 7 & JP 5-208808 A Examples 3, 7 & US 5512271 A & CA 2079243 A & FI 924385 A	1-4 5-12
A	JP 61-141584 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 28 June, 1986 (28.06.86), Full text (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 September, 2003 (09.09.03)

Date of mailing of the international search report

30 September, 2003 (30.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/08529

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-8 relate to a specified precipitated silica cake and a process for producing the same. On the other hand, claims 9-12 relate to a coating liquid for inkjet recording sheet comprising a specified precipitated silica, the manner of specifying different from that in claims 1-8, and a process for producing the same.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest** ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/08529

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B33/12, 33/143, B41M5/00, B41J2/01

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B33/12, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 7-223810 A (日本シリカ工業株式会社) 1995.08.22, 第4頁右欄7-18行目参照 (ファミリーなし)	1-4 5-12
X A	EP 535943 A1 (JOSEPH CROSFIELD & SONS LTD.) 1993.04.07, 実施例3, 7 & JP 5-208808 A 実施例3, 7 & US 5512271 A & CA 2079243 A & FI 924385 A	1-4 5-12
A	JP 61-141584 A (徳山曹達株式会社) 1986.06.28, 全文参照 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテナファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出版

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテナファミリー文献

国際調査を完了した日

09.09.03

国際調査報告の発出日

30.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (特許のある職員)

増山 淳子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9830

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを望まない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-8は、特定の沈降シリカのケーキおよびその製造方法に関するものである。  
請求の範囲9-12は、請求項1-8とは異なる特定による、特定の沈降シリカを含有するインクジェット記録シート塗工液及びその製造方法に関するものである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**